

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-340093

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 G 9/016

識別記号

F I
H 01 G 9/00

301F

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-141857

(22)出願日 平成10年(1998)5月22日

(71)出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 笠原 竜一
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

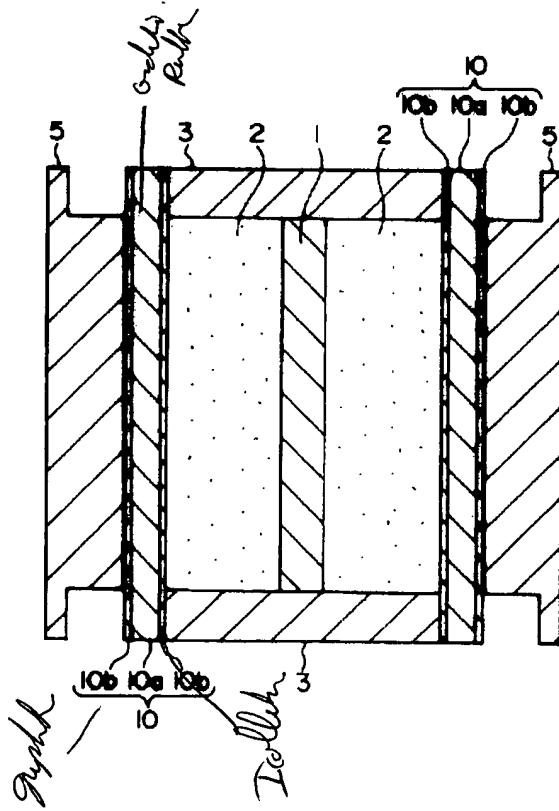
(74)代理人 弁理士 高橋 詔男 (外3名)

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

(57)【要約】

【課題】 薄型で、電解液のドライアップが防止され、かつESRが大幅に低減された電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 水溶液系電解液を使用し、集電体10として導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aを用いている電気二重層コンデンサにおいて、上記導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの片面または両面に、膨張黒鉛層10bを形成したものとされている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液系電解液を使用し、集電体として導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートを用いている電気二重層コンデンサにおいて、

上記導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートの片面または両面に、膨張黒鉛層を形成したことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項2】 上記膨張黒鉛層の膜厚が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項3】 上記膨張黒鉛層が、粉末状または粒子状の膨張黒鉛を上記導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートの表面に均一に塗布、圧着させてなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層コンデンサに関し、特に集電体材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】図7は、従来の電気二重層コンデンサの基本セルの構造の一例を示す概略断面図である。この電気二重層コンデンサの基本セルは、電気絶縁性で、かつイオン透過性の多孔性フィルムからなるセパレータ1と、このセパレータ1を挟んで形成され、粉末活性炭や活性炭繊維、またはこれらの活性炭をテフロンなどのバインダーにより固形化したものに、電解液を内部に染み込ませたものからなる分極性電極2と、セパレータ1と分極性電極2を側面から保持するガスケット3と、分極性電極2の外側の表面上に形成され、カーボン粉末等により導電性を付与された導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートからなる一対の集電体4と、この集電体4上に、端子取り出しのために配置された一対の端子板5とから構成されている。

【0003】また、上記集電体4の表面は平滑でないため、集電体4表面と分極性電極2との間、および集電体4表面と端子板5との間に接触抵抗が生じる。この接触抵抗を低減するために、両側の端子板から数十kg/cm²の圧力をかけ、また、この圧力を保持する機構(図示略)を有している。このような基本セルの耐電圧は電解液によって決まり、水溶液系の場合1.0Vであり、有機溶媒系の場合、構成する化合物によって違うが2.0~3.0V程度である。電気二重層コンデンサは、所定の耐電圧にするために、必要な耐電圧に応じて必要枚数の基本セルが直列に積層された構造とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような電気二重層コンデンサは、これまで主にメモリ等のバックアップに用いられてきたが、近年では、自動車関係や電子機器関

2

係などの大電流を必要とする用途での使用が増えている。しかしながら、従来の電気二重層コンデンサは、集電体4表面と分極性電極2との間、および集電体4表面と端子板5との間に接触抵抗があるため、等価直列抵抗(以下、ESRと記す)が大きい。そのため、電気二重層コンデンサから放電によって大電流を流す際、ESRによって電圧降下が起こるという欠点を有していた。

【0005】このような電圧降下を低減し、電気二重層コンデンサから大電流を流すためには、分極性電極2および集電体4の形状を薄くし、ESRを減少させなければならない。また、電子機器関係では、機器の小型化が進んでいるため、それに伴い電気二重層コンデンサにも薄いものが要求されるようになってきている。しかしながら、従来の電気二重層コンデンサは、接触抵抗を低減するために、両側の端子板5から数十kg/cm²の圧力をかけ、この圧力を保持する機構(図示略)を有している。そのため、電気二重層コンデンサの薄型化は困難であった。

【0006】この問題を解決する目的で、上述の圧力保持機構が不要で、かつ接触抵抗が低減、安定化された電気二重層コンデンサとして、集電体と分極性電極の間に吸油量の大きなカーボンを主成分とする中間層を形成したものが、特開平1-136326号公報に開示されている。また、特開平02-281607号公報には、集電体と分極性電極の間にグラファイトシートを設けた電気二重層コンデンサが開示されている。しかしながら、吸油量の大きなカーボンを中間層に設けた場合でも、カーボン粒子間、カーボン粒子と集電体との間、カーボン粒子と分極性電極との間に接触抵抗が生じるため、接触抵抗を大幅に低減することはできない。また、グラファイトシートを設けた場合、シート自体の厚みが大きいため、薄型化することは難しくなってしまう。

【0007】また、電気二重層コンデンサの形状を薄くするために集電体を薄くしてしまうと、集電体のガス透過性が大きくなる。そのため、電解液のドライアップにより、電気二重層コンデンサの信頼性が低下するという問題が生ずる。ガス透過性が小さくされた集電板としては、図8に示すような、ガス透過度の十分小さい絶縁層6の両面に導電層7、8を形成し、絶縁層6中に貫通孔9を形成して導電層7、8を導通させたものが、特開昭59-208714号公報に開示されている。しかしながら、この集電板を用いる方法では、ガス透過性を抑えるために貫通孔9の断面積をある程度小さくしなければならず、そのため内部抵抗が大きくなるという欠点を有している。

【0008】よって、本発明における課題は、薄型で、電解液のドライアップが防止され、かつESRが大幅に低減された電気二重層コンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】かかる課題は、水溶液系電解液を使用し、集電体として導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートを用いている電気二重層コンデンサにおいて、上記導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートの片面または両面に、膨張黒鉛層を形成したことを特徴とする電気二重層コンデンサによって解決される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明を説明するが、本発明の電気二重層コンデンサは、以下の形態例に限定されるものではない。図1は、本発明の電気二重層コンデンサの基本セルの一例を示す概略断面図である。この電気二重層コンデンサの基本セルは、セパレータ1と、このセパレータ1を挟んで形成された一対の分極性電極2と、セパレータ1と分極性電極2を側面から保持するガスケット3と、分極性電極2の外側表面に形成された一対の集電体10と、この集電体10上に、端子取り出しのために配置された一対の端子板5とから構成されている。

【0011】上記セパレータ1としては、電子絶縁性で、かつイオン透過性を持った多孔性フィルムが用いられる。このような多孔性フィルムとしては、例えば、合成樹脂等からなる不織布などが挙げられる。上記分極性電極2としては、導電性があり、電解液に対して安定で、かつ大きな表面積を有するものが好ましく、例えば、粉末活性炭や活性炭繊維、またはこれらの活性炭をテフロン、フェノール系樹脂などのバインダーにより固形化したものに、電解液を内部に染み込ませたものが用いられる。電解液としては、硫酸や水酸化カリウム等を水に溶解させたものなどが用いられる。上記ガスケット3は、基本セルの形状を維持し、電解液の漏れを防ぐと共に、上下の集電体18同士の接触による短絡を防ぐものである。ガスケット3の材質としては、例えば、ABSなどの樹脂材料が用いられる。

【0012】上記集電体10は、カーボン粉末等により導電性を付与された導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aと、この導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面に形成された膨張黒鉛層10bとから構成されている。上記導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの材質としては、例えば、導電性ブチルゴムや、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ニトリル系、スチレン系、ブタジエン系等の導電性ゴム、導電性エラストマー、導電性プラスチックなどが挙げられる。

【0013】上記膨張黒鉛層10bを形成している膨張黒鉛は、黒鉛層間化合物を800～1000°C程度に急熱することにより得られる導電付与材であり、その形状は、粉末状もしくは粒子状である。この膨張黒鉛は、通常の黒鉛に比べ100倍以上の膨張を起こしているため、通常の黒鉛に比べ形状変化を起こしやすい。上記膨

張黒鉛層10bの膜厚は、10μm以下とされることが好ましい。膜厚が10μmを越えると、膨張黒鉛層10bが剥離する恐れがある。また、膜厚を10μmよりも厚くしても、集電体10表面と分極性電極2との間、および集電体10表面と端子板5との間の接触抵抗および電気二重層コンデンサESRの低減効果はほとんど向上しない。

【0014】上記集電体10は、例えば、以下の製造方法によって製造することができる。図2は、集電体10の製造工程の一例を示す模式図である。まず、膨張黒鉛と溶媒を所定の割合で混合させた膨張黒鉛／溶媒混合物11を導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10a上に塗布機13を用いて厚めに塗布し、ブレード14で膨張黒鉛／溶媒混合物11の塗布面を平滑にする。ついで、塗布された膨張黒鉛／溶媒混合物11を導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aにリバースロール12を用いて圧着し、膨張黒鉛を導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aに密着させる。ついで、圧着された膨張黒鉛／溶媒混合物11を乾燥機等で乾燥させ、溶媒を除去する。

【0015】このような電気二重層コンデンサにあっては、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面に膨張黒鉛層10bが形成された集電体10を用いているので、集電体10表面と分極性電極2との間、および集電体10表面と端子板5との間の接触抵抗を大幅に低減することができる。これにより、圧力保持機構が不要となるので電気二重層コンデンサの薄型化が可能となり、また、電気二重層コンデンサのESRが低減する。また、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面に膨張黒鉛層10bが形成されているので、集電体10のガス透過性が低下し、電解液のドライアップが防止される。

【0016】また、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面に膨張黒鉛層10bをリバースロール12等を用いて圧着した場合、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aと膨張黒鉛層10bとの密着性が増すので、さらに電気二重層コンデンサのESRが低減し、電解液のドライアップが防止される。

【0017】導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面に膨張黒鉛層10bを形成することにより、集電体10表面と分極性電極2との間、および集電体10表面と端子板5との間の接触抵抗が大幅に低減し、電解液のドライアップが防止される理由としては、以下のようなことが挙げられる。膨張黒鉛層10bを形成している膨張黒鉛は、通常の黒鉛粒子に比べ形状変化を起こしやすい。そのため、図3に示すように、膨張黒鉛15は、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面との摩擦を起こすと、表面の凹凸に合わせて変形して、表面に密着するので、高い導電

性を持ち、接触抵抗が低減し、また、ガス透過性も低下する。一方、図4に示すように、通常の黒鉛粒子16は、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート10aの表面の凹凸に合わせて変形する事がないので、黒鉛粒子間に隙間が多く、接触抵抗の低減の効果や、ガス透過性の低下の効果が低い。

【0018】

【実施例】以下、実施例を示す。

(実施例1) 図4は、本実施例における試験用の電気二重層コンデンサの断面構造を示す概略図である。固定炭素分が97%以上である膨張黒鉛粉末と水を重量比1:3で混合し、膨張黒鉛粉末／水混合物を調製した。厚さ50μmの導電性ブチルゴムシート24aを用意し、この両面にそれぞれ、膨張黒鉛粉末／水混合物を均一に塗布および圧着し、膨張黒鉛粉末を導電性ブチルゴムシート24a表面に密着させた。これを乾燥機により120°Cで1時間乾燥させ、残存する溶媒を除去し、導電性ブチルゴムシート24a表面に片面当たりの厚さが10μmの膨張黒鉛層24bが形成された集電体24を得た。

【0019】活性炭粉末と粉末状フェノール系樹脂を重量比6:4で混合し、70×50×0.5mmに成形後、窒素雰囲気中900°Cで熱処理したものを、40重量%の硫酸水溶液(電解液)に24時間含浸させて分極性電極22を得た。この分極性電極22を、厚さ20μmのポリプロピレン製不織布からなるセパレータ21を間に挟んで対向させた。これに上述のようにして作成した集電体24を両側から圧着し、ついで両側の集電体24同士が接触しないように、ABS製のガスケット23を分極性電極22の周囲に配置した。次に、一对のABS製の支持体26を集電体24表面の両端に配置し、この支持体26とガスケット23で集電体24の両端部を挟み込むような形にした。さらに、ガスケット23および支持体26の周囲にエポキシ樹脂系接着剤を塗布し、分極性電極22に含浸された電解液を封止した。

【0020】次に、端子取り出しのための端子板25を、両側から5kg/cm²の圧力をかけて集電体24に固定し、端子板25の四隅をボルト27およびナット28で固定した。両極のショートを防ぐため、端子板25とボルト27の間には、非導電性ブチルゴム系のパッキン29を取り付けた。このようにして組み立てられた基本セルに、電解液である40重量%硫酸水溶液をガスケット23の側面に開けられた注入孔(図示略)より注入し、電解液注入後、注入孔を熱融着により封止することによって、電気二重層コンデンサの基本セルを作製し

た。同様にして、端子板25の両側からかける圧力が20kg/cm²の基本セルを作製した。

【0021】(比較例1) 集電体24として、膨張黒鉛粉末を圧着した導電性ブチルゴムシートのかわりに、純度98%以上の黒鉛粉末を塗布した導電性ブチルゴムシート用いた以外は、実施例1と同様に行い、端子板25の両側からかける圧力が5および20kg/cm²の2種類の基本セルを作製した。

【0022】(比較例2) 集電体24として、膨張黒鉛粉末を圧着した導電性ブチルゴムシートのかわりに、厚さ125μmのグラファイトシートを圧着した導電性ブチルゴムシートを用いた以外は、実施例1と同様に行い、端子板25の両側からかける圧力が5および20kg/cm²の2種類の基本セルを作製した。

【0023】(比較例3) 集電体24として、厚さ25μmのアルミ箔中に貫通孔を10%設け、これを厚さ50μmの導電性ブチルゴムシート上に乗せて5kg/cm²で圧着した後、アルミ箔側に実施例1と同様にして膨張黒鉛を塗布し、さらにその上から再び厚さ50μmの導電性ブチルゴムシートを5kg/cm²で圧着したもの用いた以外は、実施例1と同様に行い、端子板25の両側からかける圧力が5および20kg/cm²の2種類の基本セルを作製した。

【0024】実施例1、比較例1～3で作製された基本セルを用いて電気二重層コンデンサをそれぞれ得た。電気二重層コンデンサのESR、集電体の水蒸気透過率および基本セルの厚さを以下の測定方法を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0025】(ESRの測定) 電気二重層コンデンサに1kHz, 10mV_{rms}の交流電圧を印加して、電流と位相差を測定することで求めた。

(水蒸気透過率) φ30mmのサンプル瓶内に、40重量%の硫酸水溶液を入れ、サンプル瓶上に集電体を載せ、10kg/cm²の加圧をかけることにより集電体をサンプル瓶にエポキシ系接着剤で圧着した。このサンプル瓶を、70°Cに設置した乾燥機内に放置し、サンプル瓶の重量変化から求めた。

(基本セルの厚さ) 基本セル中央部をデジタル式のノギスを用いて測定し、その値から両端の端子板25の厚さを除した値を基本セルの厚さとした。なお、基本セルの厚さは、端子板25両側からの圧力が5kg/cm²の基本セルについて測定した。

【0026】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
ESR(mΩ) 加圧5kg/cm ²	8.0	19.6	9.9	28.5
ESR(mΩ) 加圧20kg/cm ²	7.2	15.3	8.9	21.3
水蒸気透過率 (g/cm ² ·hour)	0.80	1.15	0.77	0.68
基本セルの厚さ(mm) (端子板除く)	1.05	1.06	1.53	1.18

【0027】実施例1のESRは比較例1と比べ、端子板25への加圧力の大小に関わらず、減少した。このことから、導電性ブチルゴムシート表面に膨張黒鉛層を形成することが、ESRの低減に有効であることが分かる。また、実施例1と比較例1では、水蒸気透過率は比較例1の方が大きかった。これは、比較例1で用いてい一般の黒鉛粉末は粒子の形状変化が起こりにくく、導電性ブチルゴムシートと黒鉛粒子との密着が十分でないからと考えられる。

【0028】実施例1と比較例2では、ESRに大きな変化はなく、また水蒸気透過率もほとんど変化はなかった。しかし、セルの厚みを比較すると、比較例2の方が40%以上厚くなっていた。また、実施例1と比較例3では、比較例3の水蒸気透過率はかなり良好であったものの、比較例3のESRの値は実施例1の3倍以上となつた。

【0029】(実施例2)膨張黒鉛層24bの膜厚が片面当たり1、5、10、20、30μmの集電体24をそれぞれ用いた電気二重層コンデンサを作成し、ESRを測定した。結果を図6に示す。ここで、端子板25の両側からかける圧力は、いずれも5kg/cm²とした。

【0030】実施例2の結果より、片面当たりの膜厚がかなり薄くても、ESRの値は大幅には悪くなっていることがわかった。逆に、膜厚が10μmを超えると、それ以上厚く塗ってもあまり効果はみられず、また膨張黒鉛層24bが剥離することがあった。このことから、導電性ブチルゴムシート24a表面に塗布する膨張黒鉛層24bの膜厚を10μm以下にするとよいという結果が得られた。なお、本実施例では、集電体を構成する材料として導電性ブチルゴムを用いているが、導電性ブチルゴムの代わりにポリエチレン系、ポリプロピレン系、ニトリル系、スチレン系及びブタジエン系の導電性ゴム

* ム、導電性エラストマー及び導電性プラスチックのいずれかを用いても同様の結果が得られる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電気二重層コンデンサにあっては、導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシートの表面に膨張黒鉛層を形成した集電体を用いているので、薄型化が可能であり、電解液のドライアップを防止することができ、かつESRを大幅に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電気二重層コンデンサの基本セルの一例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の電気二重層コンデンサに用いられる集電体の製造工程の一例を示す模式図である。

【図3】 本発明の電気二重層コンデンサに用いられる集電体の一例を示す概略断面図である。

【図4】 従来の電気二重層コンデンサに用いられる集電体の一例を示す概略断面図である。

【図5】 実施例で使用した電気二重層コンデンサの基本セルの構造を示す概略断面図である。

【図6】 本発明の電気二重層コンデンサにおける導電性ゴムシート表面の膨張黒鉛層の片面当たりの膜厚とESRの関係を示したグラフである。

【図7】 従来の電気二重層コンデンサの基本セルの一例を示す概略断面図である。

【図8】 従来の電気二重層コンデンサに用いられる集電体の一例を示す概略断面図である。

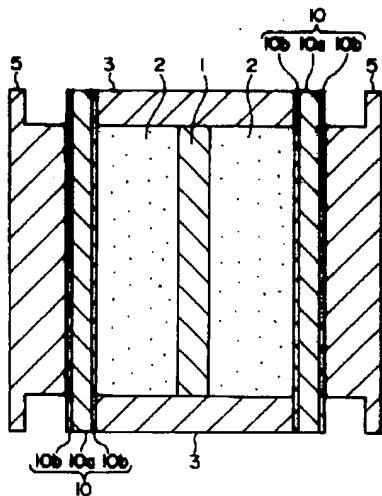
【符号の説明】

10 集電体

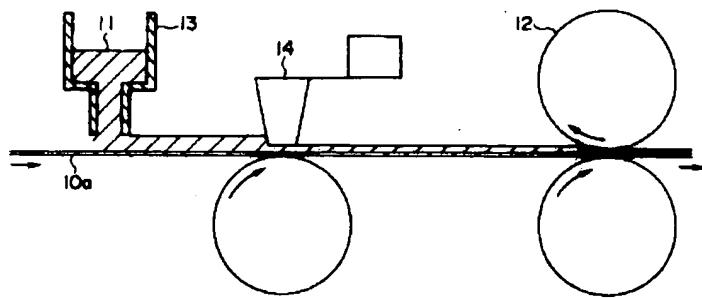
10a 導電性ゴムシートまたは導電性プラスチックシート

10b 膨張黒鉛層

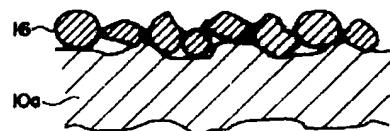
【図1】



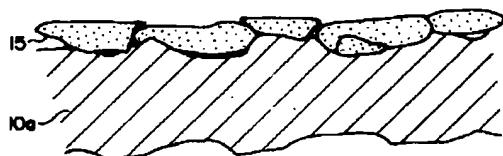
【図2】



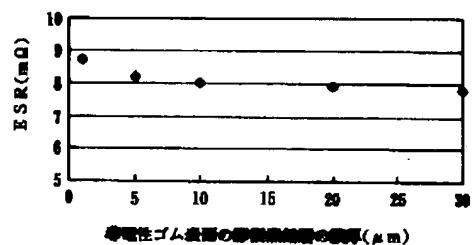
【図4.】



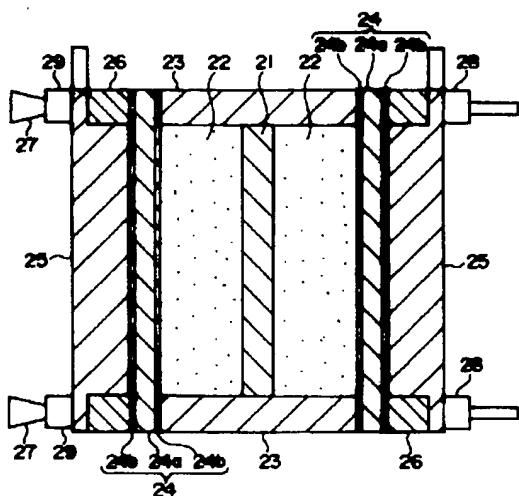
【図3】



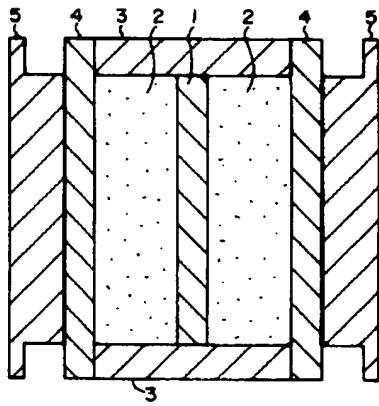
【图6】



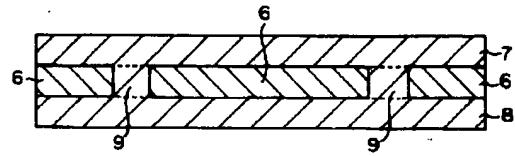
【図5】



【図7】



【図8】



*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to amelioration of a charge collector ingredient about an electric double layer capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 7 is the outline sectional view showing an example of the structure of the primitive cell of the conventional electric double layer capacitor. The separator 1 which the primitive cell of this electric double layer capacitor is electric insulation, and consists of a porous film of ionic permeability, It is formed on both sides of this separator 1, and powdered activated carbon, and activated carbon fiber or these activated carbon to what was solidified with binders, such as Teflon. The polarizable electrode 2 which consists of what infiltrated the electrolytic solution into the interior, and a separator 1 and the gasket 3 which holds a polarizable electrode 2 from a side face, It is formed on the front face of the outside of a polarizable electrode 2, and consists of a charge collector 4 of a pair which consists of the conductive rubber sheet or the conductive sheet plastic to which conductivity was given with carbon powder etc., and a terminal assembly 5 of the pair arranged on this charge collector 4 for terminal ejection.

[0003] Moreover, since the front face of the above-mentioned charge collector 4 is not smooth, contact resistance produces it between charge collector 4 front face and a polarizable electrode 2 and between charge collector 4 front face and a terminal assembly 5. In order to reduce this contact resistance, it is dozens of kg/cm² from the terminal assembly of both sides. It has the device (illustration abbreviation) in which put a pressure and this pressure is held. In the case of an organic solvent system, the withstand voltage of such a primitive cell changes with compounds to constitute, but it is decided with the electrolytic solution, in the case of a water-solution system, is 1.0V, and is about 2.0-3.0V. The electric double layer capacitor is made into the structure where the laminating of the primitive cell of need number of sheets was carried out to the serial according to required withstand voltage in order to make it predetermined withstand voltage.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although such an electric double layer capacitor has so far been used for backup of memory etc. mainly, in recent years, its use for the application which needs high currents, such as automobile relation and electronic equipment-related, is increasing. However, since the conventional electric double layer capacitor has contact resistance between charge collector 4 front face and a polarizable electrode 2 and between charge collector 4 front face and a terminal assembly 5, its equivalent series resistance (it is hereafter described as ESR) is large. Therefore, when passing a high current by discharge from an electric double layer capacitor, it had the fault that a voltage drop happened by ESR.

[0005] In order to reduce such a voltage drop and to pass a high current from an electric double layer capacitor, the configuration of a polarizable electrode 2 and a charge collector 4 must be made thin, and ESR must be decreased. Moreover, in electronic equipment relation, since the miniaturization of a

device is progressing, in connection with it, a thin thing is increasingly required also of an electric double layer capacitor. However, the conventional electric double layer capacitor is dozens of kg/cm² from the terminal assembly 5 of both sides, in order to reduce contact resistance. A pressure is put and it has the device (illustration abbreviation) in which this pressure is held. Therefore, thin-shape-izing of an electric double layer capacitor was difficult.

[0006] An above-mentioned pressure maintenance device is unnecessary, and what formed the interlayer who uses carbon with big oil absorption as a principal component between the charge collector and the polarizable electrode as an electric double layer capacitor with which contact resistance was reduced and stabilized is indicated by JP,1-136326,A in order to solve this problem. Moreover, the electric double layer capacitor which prepared the graphite sheet between the charge collector and the polarizable electrode is indicated by JP,02-281607,A. However, between a carbon particle and a charge collector, even when carbon with big oil absorption is prepared for the middle class, since contact resistance arises between a carbon particle and a polarizable electrode, contact resistance cannot be sharply reduced between carbon particles. Moreover, when a graphite sheet is prepared, since the thickness of the sheet itself is large, thin-shape-izing will become difficult.

[0007] Moreover, if a charge collector is made thin in order to make the configuration of an electric double layer capacitor thin, the gas permeability of a charge collector will become large. Therefore, the problem that the dependability of an electric double layer capacitor falls arises by the dry rise of the electrolytic solution. The thing which conductive layers 7 and 8 were formed [thing] in both sides of the sufficiently small insulating layer 6 of gas transmittance as shown in drawing 8 as a collecting electrode plate with which gas permeability was made small, and you formed [thing] the through tube 9 into the insulating layer 6, and made it flow through conductive layers 7 and 8 is indicated by JP,59-208714,A. However, by the approach using this collecting electrode plate, in order to suppress gas permeability, the cross section of a through tube 9 must be made to some extent small, therefore it has the fault that internal resistance becomes large.

[0008] Therefore, the technical problem in this invention is a thin shape, and is to offer the electric double layer capacitor with which the dry rise of the electrolytic solution was prevented, and ESR was reduced sharply.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The water-solution system electrolytic solution is used for this technical problem, and it is solved in the electric double layer capacitor which uses the conductive rubber sheet or the conductive sheet plastic as a charge collector by the electric double layer capacitor characterized by forming an expanded graphite layer in one side or both sides of the above-mentioned conductive rubber sheet or a conductive sheet plastic.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained using a drawing, the electric double layer capacitor of this invention is not limited to the following examples of a gestalt. Drawing 1 is the outline sectional view showing an example of the primitive cell of the electric double layer capacitor of this invention. The primitive cell of this electric double layer capacitor consists of the polarizable electrode 2 of the pair formed on both sides of a separator 1 and this separator 1, a separator 1 and the gasket 3 which holds a polarizable electrode 2 from a side face, a charge collector 10 of the pair formed in the outside front face of a polarizable electrode 2, and a terminal assembly 5 of the pair arranged on this charge collector 10 for terminal ejection.

[0011] The porous film which is electronic insulation and had ionic permeability as the above-mentioned separator 1 is used. As such a porous film, the nonwoven fabric which consists of synthetic resin etc. is mentioned, for example. As the above-mentioned polarizable electrode 2, there is conductivity, what has big surface area stably to the electrolytic solution is desirable, for example, what infiltrated the electrolytic solution into the interior what solidified powdered activated carbon, and activated carbon fiber or these activated carbon with binders, such as Teflon and phenol system resin, is used. As the electrolytic solution, what dissolved the sulfuric acid, the potassium hydroxide, etc. in water is used. The above-mentioned gasket 3 prevents the short circuit by contact of charge collector 18

up-and-down comrades while it maintains the configuration of a primitive cell and prevents the leakage of the electrolytic solution. As the quality of the material of a gasket 3, resin ingredients, such as ABS, are used, for example.

[0012] The above-mentioned charge collector 10 consists of expanded graphite layer 10b formed in the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a to which conductivity was given with carbon powder etc., and this conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a. As the quality of the material of the above-mentioned conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, conductive rubber, such as conductive isobutylene isoprene rubber, and a polyethylene system, a polypropylene system, a nitril system, a styrene system, a butadiene system, conductive elastomer, electroconductive plastics, etc. are mentioned, for example.

[0013] The expanded graphite which forms the above-mentioned expanded graphite layer 10b is electric conduction grant material obtained by carrying out rapid heating of the graphite lamellar compound to about 800-1000 degrees C, and has the shape of that the configuration is powdered or a particle. Since expansion of 100 or more times is caused compared with the usual graphite, it compares with the usual graphite, and this expanded graphite is a lifting and a cone about form status change-ization. As for the thickness of the above-mentioned expanded graphite layer 10b, it is desirable to be referred to as 10 micrometers or less. When thickness exceeds 10 micrometers, there is a possibility that expanded graphite layer 10b may exfoliate. Moreover, even if it makes thickness thicker than 10 micrometers, the contact resistance between charge collector 10 front face and a polarizable electrode 2 and between charge collector 10 front face and a terminal assembly 5 and the reduction effectiveness of electric double layer capacitor ESR hardly improve.

[0014] The above-mentioned charge collector 10 can be manufactured by the following manufacture approaches. Drawing 2 is the mimetic diagram showing an example of the production process of a charge collector 10. First, on conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, the spreading machine 13 is used, the expanded graphite / solvent mixture 11 which mixed the solvent with expanded graphite at a predetermined rate are applied more thickly, and the spreading side of expanded graphite / solvent mixture 11 is made smooth with a blade 14. Subsequently, a reverse roll 12 is used for conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, the applied expanded graphite / solvent mixture 11 are stuck to it by pressure, and expanded graphite is stuck to conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a. Subsequently, the expanded graphite / solvent mixture 11 stuck by pressure are dried with a dryer etc., and a solvent is removed.

[0015] If it is in such an electric double layer capacitor, since the charge collector 10 with which expanded graphite layer 10b was formed in the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a is used, the contact resistance between charge collector 10 front face and a polarizable electrode 2 and between charge collector 10 front face and a terminal assembly 5 can be reduced sharply. Since a pressure maintenance device becomes unnecessary by this, thin shape-ization of an electric double layer capacitor is attained, and ESR of an electric double layer capacitor decreases. Moreover, since expanded graphite layer 10b is formed in the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, the gas permeability of a charge collector 10 falls and the dry rise of the electrolytic solution is prevented.

[0016] Moreover, since the adhesion of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a and expanded graphite layer 10b increases when reverse roll 12 grade is used for the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a and expanded graphite layer 10b is stuck to it by pressure, ESR of an electric double layer capacitor decreases further, and the dry rise of the electrolytic solution is prevented.

[0017] By forming expanded graphite layer 10b in the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, the contact resistance between charge collector 10 front face and a polarizable electrode 2 and between charge collector 10 front face and a terminal assembly 5 decreases sharply, and the following is mentioned as a reason the dry rise of the electrolytic solution is prevented. It compares with the usual graphite particle and the expanded graphite which forms expanded graphite layer 10b is a lifting and a cone about form status change-ization. Therefore, since expanded graphite 15

will deform according to surface irregularity and will be stuck to a front face if friction with the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a is caused as shown in drawing 3, it has high conductivity, and contact resistance decreases, and gas permeability also falls. As shown in drawing 4 on the other hand, since the usual graphite particle 16 does not deform according to the irregularity of the front face of conductive rubber sheet or conductive sheet-plastic 10a, there are many clearances between graphite particles and the effectiveness of reduction of contact resistance and its effectiveness of a fall of gas permeability are low.

[0018]

[Example] Hereafter, an example is shown.

(Example 1) Drawing 4 is the schematic diagram showing the cross-section structure of the electric double layer capacitor for a trial in this example. Fixed carbon mixed the expanded graphite powder and water which are 97% or more by the weight ratio 1:3, and prepared expanded graphite powder / water mixture. With a thickness of 50 micrometers conductivity isobutylene-isoprene-rubber sheet 24a is prepared, expanded graphite powder / water mixture was applied and stuck to homogeneity by pressure, and these both sides were made to stick expanded graphite powder to a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet 24a front face, respectively. This was dried at 120 degrees C with the drier for 1 hour, the solvent which remains was removed, and the charge collector 24 with which expanded graphite layer 24b whose thickness per one side is 10 micrometers was formed in the conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet 24a front face was obtained.

[0019] Powdered phenol system resin was mixed with activated carbon powder by the weight ratio 6:4, what was heat-treated at 900 degrees C among [after fabricating to 70x50x0.5mm] nitrogen-gas-atmosphere mind was infiltrated into 40% of the weight of the sulfuric-acid water solution (electrolytic solution) for 24 hours, and the polarizable electrode 22 was obtained. This polarizable electrode 22 was made to counter on both sides of the separator 21 which consists of a nonwoven fabric made from polypropylene with a thickness of 20 micrometers in between. The charge collector 24 created as mentioned above to this was stuck by pressure from both sides, and the gasket 23 made from ABS has been arranged around a polarizable electrode 22 so that charge collector 24 comrades of both sides subsequently may not contact. Next, the base material 26 made from ABS of a pair has been arranged to the both ends of charge collector 24 front face, and it was made a form which puts the both ends of a charge collector 24 with this base material 26 and gasket 23. Furthermore, epoxy resin adhesive was applied to the perimeter of a gasket 23 and a base material 26, and the electrolytic solution with which it sank into the polarizable electrode 22 was closed.

[0020] Next, it is the terminal assembly 25 for terminal ejection from both sides 5kg/cm² It fixed to the charge collector 24, having put the pressure, and the four corners of a terminal assembly 25 were fixed with the bolt 27 and the nut 28. In order to prevent short-circuit of two poles, between the terminal assembly 25 and the bolt 27, the packing 29 of a non-conductive isobutylene-isoprene-rubber system was attached. Thus, it poured into the assembled primitive cell from the injected hole (illustration abbreviation) which was able to open in the side face of a gasket 23 the 40-% of the weight sulfuric-acid water solution which is the electrolytic solution, and the primitive cell of an electric double layer capacitor was produced by closing an injected hole by thermal melting arrival after electrolytic-solution impregnation. Similarly, the pressure put from the both sides of a terminal assembly 25 is 20kg/cm². The primitive cell was produced.

[0021] (Example 1 of a comparison) As a charge collector 24, the pressure which performs like an example 1 and is put from the both sides of a terminal assembly 25 is 5 and 20kg/cm² instead of the conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet which stuck expanded graphite powder by pressure except **** for conductive isobutylene-isoprene-rubber sheets which applied the graphite powder of 98% or more of purity. The primitive cell whose number is two was produced.

[0022] (Example 2 of a comparison) As a charge collector 24, the pressure which performs like an example 1 and is put from the both sides of a terminal assembly 25 is 5 and 20kg/cm² instead of the conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet which stuck expanded graphite powder by pressure except having used the conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet which stuck the graphite sheet with a

thickness of 125 micrometers by pressure. The primitive cell whose number is two was produced. [0023] As a charge collector 24, a through tube is prepared 10% into aluminum foil with a thickness of 25 micrometers. (Example 3 of a comparison) This is put on a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet with a thickness of 50 micrometers, and it is 5kg/cm². After being stuck by pressure, Expanded graphite is applied to an aluminum foil side like an example 1, and it is a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet with a thickness of 50 micrometers again from it further 5kg/cm² Except having used what was stuck by pressure The pressure which performs like an example 1 and is put from the both sides of a terminal assembly 25 is 5 and 20kg/cm². The primitive cell whose number is two was produced.

[0024] The electric double layer capacitor was obtained using the primitive cell produced in an example 1 and the examples 1-3 of a comparison, respectively. ESR of an electric double layer capacitor, the moisture vapor transmission of a charge collector, and the thickness of a primitive cell were measured using the following measuring methods. A result is shown in Table 1.

[0025] (Measurement of ESR) They are 1kHz and 10mVrms to an electric double layer capacitor. It asked by impressing alternating voltage and measuring a current and phase contrast.

(Moisture vapor transmission) In a phi30mm sample bottle, 40% of the weight of a sulfuric-acid water solution is put in, a charge collector is carried on a sample bottle, and it is 10kg/cm². The charge collector was stuck to the sample bottle by pressure with epoxy system adhesives by applying pressurization. This sample bottle was left in the dryer installed in 70 degrees C, and it asked for it from weight change of a sample bottle.

(Thickness of a primitive cell) The primitive cell center section was measured using digital-type slide calipers, and the value which **(ed) thickness of the terminal assembly 25 of both ends from the value was made into the thickness of a primitive cell. In addition, for the thickness of a primitive cell, the pressure from terminal assembly 25 both sides is 5kg/cm². It measured about the primitive cell.

[0026]

[Table 1]

	実験例1	比較例1	比較例2	比較例3
ESR(mΩ) 加圧5kg/cm ²	8. 0	19. 6	9. 9	28. 5
ESR(mΩ) 加圧20kg/cm ²	7. 2	15. 3	8. 9	21. 3
水蒸気透過率 (g/cm ² ·hour)	0. 80	1. 15	0. 77	0. 68
基本セルの厚さ(mm) (端子板除く)	1. 05	1. 06	1. 53	1. 18

[0027] Compared with the example 1 of a comparison, ESR of an example 1 was not concerned with the size of the welding pressure to a terminal assembly 25, but decreased. This shows that it is effective in reduction of ESR to form an expanded graphite layer in a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet front face. Moreover, in the example 1 and the example 1 of a comparison, the example 1 of a comparison of moisture vapor transmission was larger. Form status change-ization of a particle cannot take place easily, and the common graphite powder which uses this in the example 1 of a comparison is considered with since adhesion with a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet and a graphite particle is not enough.

[0028] In an example 1 and the example 2 of a comparison, there was no big change in ESR, and change

did not almost have moisture vapor transmission, either. However, when the thickness of a cel was compared, the direction of the example 2 of a comparison was thick 40% or more. Moreover, in the example 1 and the example 3 of a comparison, although the moisture vapor transmission of the example 3 of a comparison was quite good, the value of ESR of the example 3 of a comparison became 3 or more times of an example 1.

[0029] (Example 2) The thickness of expanded graphite layer 24b created the electric double layer capacitor per [1, 5, and 10] one side and using the charge collector 24 which is 20 or 30 micrometers, respectively, and measured ESR. A result is shown in drawing 6. Here, each pressure put from the both sides of a terminal assembly 25 is 5kg/cm². It carried out.

[0030] Even if the thickness per one side was quite thinner than the result of an example 2, it turned out that the value of ESR is not getting worse sharply. On the contrary, when thickness exceeded 10 micrometers, even if applied thickly more than it, not much, effectiveness was not seen and expanded graphite layer 24b might exfoliate. When thickness of expanded graphite layer 24b applied to a conductive isobutylene-isoprene-rubber sheet 24a front face was set to 10 micrometers or less, the result of being good was obtained from this. In addition, although conductive isobutylene isoprene rubber is used in this example as an ingredient which constitutes a charge collector, the same result is obtained even if it uses either the conductive rubber of a polyethylene system, a polypropylene system, a nitril system, a styrene system, and a butadiene system, conductive elastomer and electroconductive plastics instead of conductive isobutylene isoprene rubber.

[0031]

[Effect of the Invention] Since the charge collector in which the expanded graphite layer was formed on the front face of a conductive rubber sheet or a conductive sheet plastic is used if it is in the electric double layer capacitor of this invention as explained above, thin-shape-izing is possible, and the dry rise of the electrolytic solution can be prevented, and ESR can be reduced sharply.

[Translation done.]